

## ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE USING THE SAME

**Publication number:** JP2001096164

**Publication date:** 2001-04-10

**Inventor:** YAMAMOTO TOSHIHIDE; OGURI MOTOHIRO; OKADA HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI; YOSHIDA OSAMU

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

**- international:** *B01J31/22; C07B61/00; C07C2/34; C07C11/107; C07F11/00; C08F4/605; C08F4/619; C08F10/00; C08F10/02; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07F11/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/605; C08F10/02; B01J31/22; C07C2/34; C07C11/107*

**- European:**

**Application number:** JP19990278848 19990930

**Priority number(s):** JP19990278848 19990930

**Report a data error here**

### Abstract of JP2001096164

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently and highly selectively produce 1-hexene from ethylene.

**SOLUTION:** An ethylene trimerization catalyst comprises a transition metal complex with a coordinated neutral multidentate ligand having a tripod type structure, represented by the formula  $LCrX_n$  (L is a neutral multidentate ligand having a tripod type structure; X is one or more kinds selected from a group consisting of a halogen atom, an amide group, a sulphonyl group, and an alkoxy group; M is a transition metal complex among group 3-10 in the periodic table; and n is an integer equal to the oxidation number of the transition metal complex M), an alkyl metal compound, and radical anions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-96164

(P2001-96164A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/34		C 0 7 C 2/34	4 H 0 0 6
	11/107		4 H 0 3 9
C 0 7 F 11/00		C 0 7 F 11/00	A 4 H 0 5 0
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 J 0 2 8
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-278848

(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999. 9. 30)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6丁目7-8

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂366-1

(72) 発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3丁目4-1

(72) 発明者 吉田 統

三重県桑名市新西方5-304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いるエチレンの三量化方法

## (57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】  $LCrX_n$  (式中、Lは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Xはハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。Mは周期表3~10族の遷移金属を表し、nは遷移金属Mの酸化数に等しい整数である。) で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物およびラジカルアニオンからなる触媒を用いる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】下記一般式(1)



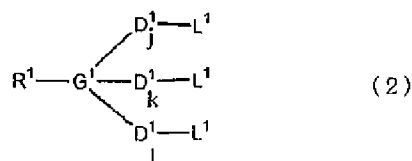
(式中、Lは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Xはハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。Mは周期表3～10族の遷移金属を表し、nは遷移金属Mの酸化数に等しい整数である。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表3～10族の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】遷移金属が周期表6族金属であること特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】遷移金属がクロムであること特徴とする請求項1または請求項2に記載のエチレンの三量化触媒。

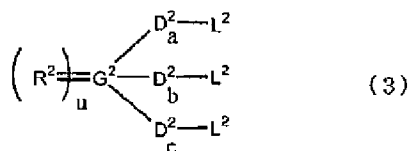
【請求項4】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(2)

## 【化1】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

## 【化2】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素またはリン、R<sup>2</sup>は酸素またはイオウを表す。)で示される三座配位子であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のエチレンの三量化触媒。

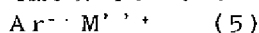
【請求項5】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、facialに配位した周期表3～10族の遷移金属錯体を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル金属化合物が、下記一般式(4)



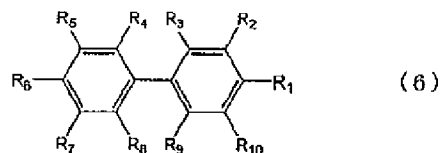
(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。M'はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素またはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アミド基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】ラジカルアニオンが、下記一般式(5)

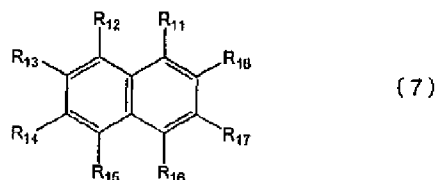


(式中、Arは下記一般式(6)から(8)から選ばれる1種以上を表し

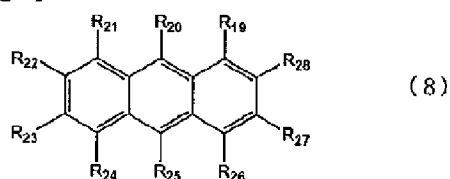
## 【化3】



## 【化4】



## 【化5】



(式中、R1からR28は各々独立して、水素原子、周期表13族、14族、15族または16族元素を含有する置換基であり、隣接する2つの置換基が環状構造若しくは芳香族環を形成していても良く、Ar部位の芳香族環上の炭素原子が15族元素または16族元素に置換されたヘテロ元素含有芳香族化合物である場合も含む。)M'<sup>••</sup>は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属から選ばれる1種以上の金属を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項8】ラジカルアニオンがナトリウムナフタレン、ナトリウムビフェニル、リチウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、ナトリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、カリウム

(1-(N, N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、リチウム(4, 4'-ジ(モープチル)ビフェニル)、マグネシウムアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項7に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項9】請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のエチレン三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、及びその触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法としては、例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシン及び/またはスチビンとの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点がある。また、触媒の構成成分であるポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(アルミノキサンとも称する)は、アルキルアルミニウムと水を反応させて得られる重合体であるため、一定の品質を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドの合成が難しい。それ故、エチレンの三量化反応においても再現性のよい反応を行うことができないという問題があった。

【0005】特開平6-239920号公報に記載の方

法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後には着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物、即ちマレイミドを用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、しかも、マレイミドは入手が難しいばかりが高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0006】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、再現性よく合成することのできないアルミノキサンを用いなければいけないという問題があった。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0007】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒、及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の多座配位子が配位した周期表3-10族の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち本発明は、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表3-10族の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0011】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式(1)

$$LMX_n \quad (1)$$

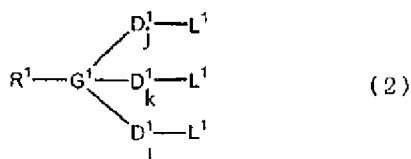
(式中、Lは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Xはハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アル

コキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。Mは周期表3～10族の遷移金属を表し、nは遷移金属Mの酸化数に等しい整数である。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表3～10族の遷移金属錯体が用いられる。

【0012】ここで、周期表3～10族の遷移金属錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0013】

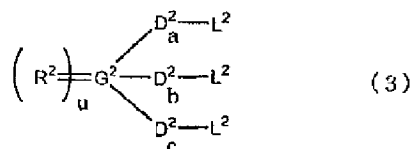
【化6】



【0014】(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【0015】

【化7】



【0016】(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素またはリン、R<sup>2</sup>は酸素またはイオウを表す。)で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0017】上記一般式(2)及び(3)において、D<sup>1</sup>及びD<sup>2</sup>としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0018】一般式(2)及び(3)において、L<sup>1</sup>及びL<sup>2</sup>で示される周期表14族、15族、16族または

17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0019】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ビリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これらの複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0020】一般式(2)におけるR<sup>1</sup>は特に限定されるものではないが、例えば、水素基類、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基類またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数6～10のアリール基類が挙げられる。

【0021】上記一般式(2)及び(3)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)プロパン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)ブタン、1,1,1-トリス(エトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(プロポキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(ブトキシメチル)エタン、1,1,1-トリス(フェノキシメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1,1,1-トリス(メチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリス(ブチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1,1,1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1,1,1-トリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1,1,1-トリス(ジフェニル

ホスフィノメチル) エタン、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル) エタン、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル) エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0022】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフリルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタン、1, 1, 1-トリフリルエタン、トリフリルアミン、トリフリルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ三座配位子類、トリス(ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリス(2-ピリジル)アミン、トリス(2-ピリジル)ホスフィン、トリス(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ピリジル)ヒドロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられる。

【0023】本発明において、上記一般式(1)のXで用いられるハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アルコキシ基は特に限定されるものではないが、ハロゲン原子としては例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジ(n-プロピル)アミド基、ジ(iso-プロピル)アミド基、ジ(n-ブチル)アミド基、ジ(iso-ブチル)アミド基、ジ(sec-ブチル)アミド基、ジ(tert-ブチル)アミド基、ジシクロヘキシルアミド基、ジ(n-オクチル)アミド基、ジベンジルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基またはジフェニルアミド基等が挙げられる。スルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基またはトリフルオロメタンスルホニル基等が挙げられる。また、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基およびtert-ブトキシ基等を挙げることができる。

【0024】本発明に使用される周期表3~10族の遷移金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガ

ン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケルなどを例示することができる。遷移金属の価数は、特に制限されない。

【0025】上記一般式(1)で示される周期表3~10族の遷移金属錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリフリルメタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンスカンジウムトリクロライド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(III)等のスカンジウム錯体、トリス(メトキシメチル)メタンチタントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンチタントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンチタントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンチタントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンチタントリクロライド(III)、トリフリルメタンチタントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンチタントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンチタントリクロライド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンチ







ケル錯体, トリス(ピラゾリル)メタンイットリウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンイットリウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリクロライド(III)等のイットリウム錯体, トリス(ピラゾリル)メタンモリブデントリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンモリブデントリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリクロライド(III)等のモリブデン錯体, トリス(ピラゾリル)メタンルテニウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンルテニウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリクロライド(III)等のルテニウム錯体, トリス(ピラゾリル)メタンロジウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンロジウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリクロライド(III)等のロジウム錯体など中性配位子が配位したハロゲン化遷移金属錯体, トリス(メトキシメチル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリフルルメタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタン

5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)等のスカンジウム錯体, トリス(メトキシメチル)メタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、トリフルルメタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンチタントリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンチタントリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンチタントリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンチタントリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンチタントリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンチタントリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンチタントリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンチタントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンチタントリメトキシド(III)等のチタン錯体, トリス(メトキシメチル)メタンバナジウムトリメトキシド(III)、1, 1,



I)、1, 1, 1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン鉄トリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタン鉄トリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミン鉄トリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタン鉄トリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III)等の鉄錯体、トリス(メトキシメチル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(エトキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ブトキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(フェノキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、トリフルルメタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(メチルチオメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンコバルトトリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)等のコバルト錯体、ト

リス(メトキシメチル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、トリフリルメタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンニッケルトリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンニッケルトリメトキシド(III)等のニッケル錯体, トリス(ピラゾリル)メタンイットリウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンイットリウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリメトキシド(III)等のイットリウム錯体, トリス(ピラゾリル)メタンモリブデントリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンモリブデントリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリメトキシド(III)等のモリブデン錯体, トリス(ピラゾリル)メタンルテニウムトリメトキシド(III)、トリス

(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンルテニウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロビル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリメトキシド(III)等のルテニウム錯体, トリス(ピラゾリル)メタンロジウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンロジウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロビル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリメトキシド(III)等のロジウム錯体など中性配位子が配位したアルコキシ遷移金属錯体, トリス(メトキシメチル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリフルルメタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロビル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)

I)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメタンスルホキシド(III)等のスカンジウム錯体, トリス(メトキシメチル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリフルルメタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロビル-1-ピラゾリル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(2-ピリジル)アミンチタントリメタンスルホキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンチタントリメタンスルホキシド(III)等のチタン錯体, トリス(メトキシメチル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリフルルメタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)、トリス(ピラゾリル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(III)

(I I)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(2-ピリジル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(2-ピリジル)アミンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(1-イミダゾリル)メタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンバナジウムトリメタンスルホキシド(I I I)等のバナジウム錯体、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリフルルメタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(ピラゾリル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(2-ピリジル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(2-ピリジル)アミンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、トリス(1-イミダゾリル)メタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンクロムトリメタンスルホキシド(I I I)

エニルホスフィノメチル) エタンクロムトリメタンスル  
 ホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホス  
 フィノメチル) エタンクロムトリメタンスルホキシ  
 ド (I I I) 等のクロム錯体, トリス (メトキシメチル)  
 メタンマンガントリメタンスルホキシド (I I I)、  
 1, 1, 1-トリス (メトキシメチル) エタンマンガン  
 トリメタンスルホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリ  
 ス (エトキシメチル) エタンマンガントリメタンスルホ  
 キシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ブトキシメチル)  
 エタンマンガントリメタンスルホキシド (I I I)、  
 1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタン  
 マンガントリメタンスルホキシド (I I I)、トリフリ  
 ルメタンマンガントリメタンスルホキシド (I I I)、  
 1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル) エタンマンガ  
 ントリメタンスルホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリ  
 ス (ジメチルアミノメチル) エタンマンガントリメタ  
 ンスルホキシド (I I I)、トリス (ピラゾリル) メタ  
 ンマンガントリメタンスルホキシド (I I I)、トリス  
 (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタンマンガン  
 トリメタンスルホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリ  
 ス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) エタンマンガ  
 ントリメタンスルホキシド (I I I)、トリス (3, 5-  
 ジイソプロピル-1-ピラゾリル) メタンマンガン  
 トリメタンスルホキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジ  
 フェニル-1-ピラゾリル) メタンマンガントリメタ  
 ンスルホキシド (I I I)、トリス (2-ピリジル) メタ  
 ンマンガントリメタンスルホキシド (I I I)、トリス  
 (6-メチル-2-ピリジル) メタンマンガントリメタ  
 ンスルホキシド (I I I)、トリス (2-ピリジル) ア  
 ミンマンガントリメタンスルホキシド (I I I)、トリ  
 ス (1-イミダゾリル) メタンマンガントリメタンスル  
 ホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホ  
 スフィノメチル) エタンマンガントリメタンスルホキシ  
 ド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホス  
 フィノメチル) エタンマンガントリメタンスルホキシ  
 ド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノ  
 メチル) エタンマンガントリメタンスルホキシド (I I I) 等のマンガン錯体, トリス (メトキシメチル) メタ  
 ン鉄トリメタンスルホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリ  
 ス (メトキシメチル) エタン鉄トリメタンスルホキ  
 シド (I I I)、1, 1, 1-トリス (エトキシメチル)  
 エタン鉄トリメタンスルホキシド (I I I)、1,  
 1, 1-トリス (ブトキシメチル) エタン鉄トリメタ  
 ンスルホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (フェノ  
 キシメチル) エタン鉄トリメタンスルホキシド (I I I)、トリ  
 フリルメタン鉄トリメタンスルホキシド (I I I)、  
 1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル) エタ  
 ン鉄トリメタンスルホキシド (I I I)、1, 1, 1-トリ  
 ス (ジメチルアミノメチル) エタン鉄トリメタンス  
 ルホキシド (I I I)、トリス (ピラゾリル) メタン鉄



(I I I)、トリス(2-ピリジル)メタンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(2-ピリジル)アミンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(1-イミダゾリル)メタンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)等のスカンジウム錯体、トリス(メトキシメチル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリフルリルメタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(ピラゾリル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(2-ピリジル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(6-メチル-2-ピリジル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(2-ピリジル)アミンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、トリス(1-イミダゾリル)メタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンチタントリス(ジエチルアミド)(I I I)等のチタン錯体、トリス(メトキシメチル)メタンバナジウムトリス(ジエチルアミド)(I I I)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンバナジウムトリス

(ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-トリス  
 (エトキシメチル) エタンバナジウムトリス (ジエチル  
 アミド) (III)、1, 1, 1-トリス (ブトキシメ  
 チル) エタンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (I  
 II)、1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタ  
 ンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (III)、ト  
 リフリルメタンバナジウムトリス (ジエチルアミド)  
 (III)、1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル)  
 エタンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルアミノメチル) エ  
 タンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (III)、  
 トリス (ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1  
 -ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチルアミ  
 ド) (III)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチ  
 ル-1-ピラゾリル) エタンバナジウムトリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (3, 5-ジイソプロピ  
 ル-1-ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (3, 5-ジフェニル-  
 1-ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチルア  
 ミド) (III)、トリス (2-ピリジル) メタンバ  
 ナジウムトリス (ジエチルアミド) (III)、トリス  
 (6-メチル-2-ピリジル) メタンバナジウムトリス  
 (ジエチルアミド) (III)、トリス (2-ピリジ  
 ル) アミンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、トリス (1-イミダゾリル) メタンバナジウムト  
 リス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-トリ  
 ス (ジメチルホスフィノメチル) エタンバナジウムト  
 リス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-トリ  
 ス (ジフェニルホスフィノメチル) エタンバナジウムト  
 リス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-トリ  
 ス (ジエチルホスフィノメチル) エタンバナジウムトリ  
 ス (ジエチルアミド) (III) 等のバナジウム錯体, ト  
 リス (メトキシメチル) メタンクロムトリス (ジエチル  
 アミド) (III)、1, 1, 1-トリス (メトキシメ  
 チル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (エトキシメチル) エタンク  
 ロムトリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-  
 トリス (ブトキシメチル) エタンクロムトリス (ジエ  
 チルアミド) (III)、1, 1, 1-トリス (フェノ  
 キシメチル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド)  
 (III)、トリフリルメタンクロムトリス (ジエチル  
 アミド) (III)、1, 1, 1-トリス (メチルチオ  
 メチル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルアミノメチル) エ  
 タンクロムトリス (ジエチルアミド) (III)、トリ  
 ス (ピラゾリル) メタンクロムトリス (ジエチルアミ  
 ド) (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラ  
 ザリル) メタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ピ

ラゾリル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 II)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾ  
 リル) メタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、トリス (3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)  
 メタンクロムトリス (ジエチルアミド) (III)、ト  
 リス (2-ピリジル) メタンクロムトリス (ジエチルア  
 ミド) (III)、トリス (6-メチル-2-ピリジ  
 ル) メタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、トリス (2-ピリジル) アミンクロムトリス (ジ  
 エチルアミド) (III)、トリス (1-イミダゾリ  
 ル) メタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチ  
 ル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチ  
 ル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド) (II  
 I)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチ  
 ル) エタンクロムトリス (ジエチルアミド) (III)  
 等のクロム錯体, トリス (メトキシメチル) メタンマン  
 ガントリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-  
 トリス (メトキシメチル) エタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-トリ  
 ス (エトキシメチル) エタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-トリ  
 ス (ブトキシメチル) エタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、  
 1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタンマンガ  
 ントリス (ジエチルアミド) (III)、トリフリルメ  
 タンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、  
 1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル) エタンマンガ  
 ントリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-  
 トリス (ジメチルアミノメチル) エタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、トリス (ピラゾリル)  
 メタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、  
 トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタン  
 マンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1,  
 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) エタ  
 ンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、トリ  
 ス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル) メタ  
 ンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、トリ  
 ス (3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル) メタ  
 ンマンガ  
 ントリス (ジエチルアミド) (III)、トリ  
 ス (2-  
 ピリジル) メタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド)  
 (III)、トリス (6-メチル-2-ピリジル) メ  
 タンマンガ  
 ントリス (ジエチルアミド) (III)、トリ  
 ス (2-ピリジル) アミンマンガン  
 トリス (ジエチルア  
 ミド) (III)、トリス (1-イミダゾリル) メタ  
 ンマンガ  
 ントリス (ジエチルアミド) (III)、1,  
 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタ  
 ンマンガ  
 ントリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1,  
 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタ  
 ンマン  
 ガントリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1



ートリス (ジエチルホスフィノメチル) エタンマンガン  
 トリス (ジエチルアミド) (III) 等のマンガン錯  
 体, トリス (メトキシメチル) メタン鉄トリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、1, 1, 1-ートリス (メトキシ  
 メチル) エタン鉄トリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (エトキシメチル) エタン鉄  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-ート  
 リス (ブトキシメチル) エタン鉄トリス (ジエチルアミ  
 ド) (III)、1, 1, 1-ートリス (フェノキシメチ  
 ル) エタン鉄トリス (ジエチルアミド) (III)、ト  
 リフルルメタン鉄トリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (メチルチオメチル) エタン  
 鉄トリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-  
 ートリス (ジメチルアミノメチル) エタン鉄トリス (ジエ  
 チルアミド) (III)、トリス (ピラゾリル) メタン  
 鉄トリス (ジエチルアミド) (III)、トリス (3,  
 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタン鉄トリス (ジエ  
 チルアミド) (III)、1, 1, 1-ートリス (3, 5-  
 ジメチル-1-ピラゾリル) エタン鉄トリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (3, 5-ジイソプロピ  
 ル-1-ピラゾリル) メタン鉄トリス (ジエチルアミ  
 ド) (III)、トリス (3, 5-ジフェニル-1-ピ  
 ラゾリル) メタン鉄トリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (2-ピリジル) メタン鉄トリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (6-メチル-2-ピリ  
 ジル) メタン鉄トリス (ジエチルアミド) (III)、  
 トリス (2-ピリジル) アミン鉄トリス (ジエチルアミ  
 ド) (III)、トリス (1-イミダゾリル) メタン鉄  
 トリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-ート  
 リス (ジメチルホスフィノメチル) エタン鉄トリス (ジ  
 エチルアミド) (III)、1, 1, 1-ートリス (ジフ  
 ェニルホスフィノメチル) エタン鉄トリス (ジエチルア  
 ミド) (III)、1, 1, 1-ートリス (ジエチルホス  
 フィノメチル) エタン鉄トリス (ジエチルアミド) (I  
 II) 等の鉄錯体, トリス (メトキシメチル) メタンコ  
 バルトトリス (ジエチルアミド) (III)、1, 1,  
 1-ートリス (メトキシメチル) エタンコバルトトリス  
 (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-ートリス  
 (エトキシメチル) エタンコバルトトリス (ジエチルア  
 ミド) (III)、1, 1, 1-ートリス (ブトキシメチ  
 ル) エタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (フェノキシメチル) エタン  
 コバルトトリス (ジエチルアミド) (III)、トリフ  
 ルルメタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (メチルチオメチル) エタン  
 コバルトトリス (ジエチルアミド) (III)、1,  
 1, 1-ートリス (ジメチルアミノメチル) エタンコバル  
 トトリス (ジエチルアミド) (III)、トリス (ピラ  
 ザリル) メタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (I  
 II)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)

メタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III)、  
 1, 1, 1-ートリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリ  
 ル) エタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリ  
 ル) メタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)  
 メタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III)、  
 トリス (2-ピリジル) メタンコバルトトリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (6-メチル-2-ピリ  
 ジル) メタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (2-ピリジル) アミンコバルトトリス  
 (ジエチルアミド) (III)、トリス (1-イミダゾ  
 リル) メタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (ジメチルホスフィノメチ  
 ル) エタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (ジフェニルホスフィノメチ  
 ル) エタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (ジエチルホスフィノメチ  
 ル) エタンコバルトトリス (ジエチルアミド) (III  
 I) 等のコバルト錯体, トリス (メトキシメチル) メタ  
 ニッケルトリス (ジエチルアミド) (III)、1,  
 1, 1-ートリス (メトキシメチル) エタンニッケルトリ  
 ス (ジエチルアミド) (III)、1, 1, 1-ートリス  
 (エトキシメチル) エタンニッケルトリス (ジエチルア  
 ミド) (III)、1, 1, 1-ートリス (ブトキシメチ  
 ル) エタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (フェノキシメチル) エタン  
 ニッケルトリス (ジエチルアミド) (III)、トリフ  
 ルルメタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (メチルチオメチル) エタン  
 ニッケルトリス (ジエチルアミド) (III)、1,  
 1, 1-ートリス (ジメチルアミノメチル) エタンニッケ  
 ルトリス (ジエチルアミド) (III)、トリス (ピラ  
 ザリル) メタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (I  
 II)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)  
 メタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III)、  
 1, 1, 1-ートリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリ  
 ル) エタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリ  
 ル) メタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)  
 メタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III)、  
 トリス (2-ピリジル) メタンニッケルトリス (ジエチ  
 ルアミド) (III)、トリス (6-メチル-2-ピリ  
 ジル) メタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、トリス (2-ピリジル) アミンニッケルトリス  
 (ジエチルアミド) (III)、トリス (1-イミダゾ  
 リル) メタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III  
 I)、1, 1, 1-ートリス (ジメチルホスフィノメチ  
 ル) エタンニッケルトリス (ジエチルアミド) (III

I)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンニッケルトリス(ジエチルアミド)(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンニッケルトリス(ジエチルアミド)(III)等のニッケル錯体、トリス(ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド)(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンイットリウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド)(III)等のイットリウム錯体、トリス(ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド)(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンモリブデントリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド)(III)等のモリブデン錯体、トリス(ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド)(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンルテニウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド)(III)等のルテニウム錯体、トリス(ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド)(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンロジウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド)(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド)(III)等のロジウム錯体など中性配位子が配位したアミド遷移金属錯体を挙げることができる。

【0026】これらのうち触媒活性の面から、遷移金属としてクロム金属が好ましく、クロム金属の価数は3価が好ましい。また、一般式(1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子としては、複素環基を持つ含窒素三座配位子類が好ましく用いられ、より好ましくは

トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンが用いられる。また、Xとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体としては、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)が用いられる。

【0027】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子と遷移金属化合物とから公知の錯体形成法[例えば、Inorg. Chem., 25, 1080(1986)等]により容易に合成することができる。この場合、使用できる遷移金属化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化スカンジウム(III)、臭化スカンジウム(III)、ヨウ化スカンジウム(III)、塩化チタン(III)、トリス(テトラヒドロフラン)チタントリクロライド(III)、塩化バナジウム(III)、トリス(テトラヒドロフラン)バナジウムトリクロライド(III)、臭化バナジウム(III)、ヨウ化バナジウム(III)、フッ化バナジウム(III)、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、臭化クロム(III)、臭化クロム(II)、ヨウ化クロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(III)、トリス(1, 4-ジオキサン)クロムトリクロライド(III)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(III)、トリス(ピリジン)クロムトリクロライド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムトリクロライド(III)、塩化マンガン(III)、臭化マンガン(III)、ヨウ化マンガン(III)、フッ化マンガン(III)、塩化コバルト(II)、臭化コバルト(II)、フッ化コバルト(II)、ヨウ化コバルト(II)、塩化鉄(III)、塩化鉄(II)、臭化鉄(III)、臭化鉄(II)、ヨウ化鉄(III)、フッ化鉄(III)、塩化ニッケル(II)、フッ化イットリウム(III)、塩化イットリウム(III)、臭化イットリウム(III)、ヨウ化イットリウム(III)、塩化モリブデン(III)、臭化モリブデン(III)、塩化ロジウム(III)、臭化ロジウム(III)、塩化ルテニウム(III)、臭化ルテニウム(III)等が挙げられる。

【0028】前記の多座配位子と遷移金属化合物を反応させ、遷移金属錯体を形成させる際の遷移金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素

類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】また、錯体形成反応は、 $-80^{\circ}\text{C}$ から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0030】多座配位子が配位した遷移金属錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行った後、真空乾燥してエチレンの三量化触媒における構成成分の一つである遷移金属錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0031】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位した遷移金属錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位した遷移金属錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が顕著に認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである〔化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(裳華房)〕。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0032】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ であり、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1～3である。 $\text{M}'$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、 $\text{R}$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、 $\text{X}$ は水素原子、アルコキシド基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0033】上記一般式(4)において、炭素数1～10のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコ

キシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、ブトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

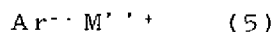
【0034】なお、上記一般式(4)において、 $\text{M}'$ がAlで、 $p$ と $q$ がそれぞれ1.5のとき、 $\text{AlR}_{1.5}\text{X}_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $\text{Al}_2\text{R}_3\text{X}_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0035】上記一般式(4)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $s$ -ブチルリチウム、 $t$ -ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ- $n$ -オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0036】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0037】アルキル金属化合物の使用量は、遷移金属錯体1モルに対して0.1～10000当量であり、好ましくは3～3000当量、より好ましくは5～2000当量である。

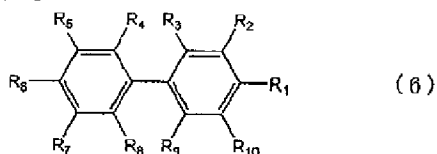
【0038】本発明において使用されるラジカルアニオンは、特に制限されるものではないが、例えば下記一般式(5)



(式中、 $\text{Ar}$ 基は下記一般式(6)～(8)から選ばれる少なくとも1種以上を表し

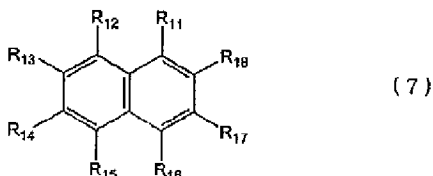
【0039】

【化8】



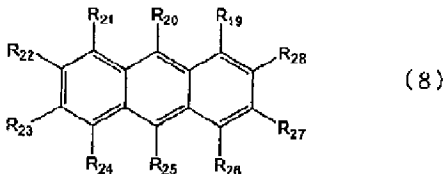
【0040】

【化9】



【0041】

【化10】



【0042】(式中、R1からR28は各々独立して、水素原子、周期表13族、14族、15族または16族元素を含有する置換基であり、隣接する2つの置換基が環状構造若しくは、芳香族環を形成していても良く、Ar部位の芳香族環上の炭素原子が周期表15族または16族元素に置換されたヘテロ元素含有化合物である場合も含む。)M'は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属から選ばれる1種以上の金属を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0043】一般式(5)に示されるAr化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビフェニル、フルオレン、4,4'-ジ(ヒープチル)ビフェニル、9H-ピリド[3,4-b]インドール等のビフェニル誘導体、ナフトレン、1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフトレン、キノリン等のナフトレン誘導体、アントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、3,4-ベンゾピレン、2,3-ベンゾフルオレン、1,2-ベンゾジフェニレンスルフィド、アクリジン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)アクリジン等のアントラセン誘導体を挙げることができる。

【0044】また、一般式(5)に示されるM'としてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属及びマグネシウム等のアルカリ土類金属を例示することができる。

【0045】これらラジカルアニオンは、公知の方法[例えば、新実験化学講座12、43頁(丸善)等]に従

い、エーテル系溶媒中等で、上記Ar化合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属を接触させることにより容易に合成することができる。

【0046】この様なラジカルアニオンとして、ナトリウムナフトレン、ナトリウムビフェニル、リチウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフトレン)、ナトリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフトレン)、カリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフトレン)、リチウム(4,4'-ジ(ヒープチル)ビフェニル)、マグネシウムアントラセン等が挙げられる。これらのうち、アルカリ金属の取り扱いの容易さや、活性という観点からナトリウムナフトレン、ナトリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフトレン)が好ましく用いられる。

【0047】ラジカルアニオンの使用量は、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体1モルに対して0.1~10倍モル、好ましくは1.5~5倍モルの範囲である。

【0048】本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンを原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0049】この触媒を調製する際の遷移金属錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1あたり0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.001マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時の遷移金属錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0050】また、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物を接触させる際の温度は-100~250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行

なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0051】本発明のエチレンの三量化反応は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンを接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、または遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンを前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1) 遷移金属錯体、アルキル金属化合物、ラジカルアニオン及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2) アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体、ラジカルアニオン及びエチレンを導入する、(3) 遷移金属錯体及びラジカルアニオンを含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。また、後者の場合は、(1) 遷移金属錯体及びラジカルアニオンを含む溶液にアルキル金属化合物を導入した後、エチレンと接触させる、(2) アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体及びラジカルアニオンを導入した後、エチレンと接触させる、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0052】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるが、好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で $0.01\sim 3000\text{ kg/cm}^2$ であり、好ましくは $0.1\sim 300\text{ kg/cm}^2$ である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応におけるすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0053】本反応は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した廃遷移金属触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを

蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すものであり、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、メジール法で測定した。

【0056】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液中に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 OV-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $280^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $280^{\circ}\text{C}$ に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.0\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を $40^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ まで昇温することにより行った。

【0057】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 OV-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $300^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $300^{\circ}\text{C}$ に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.5\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を $50^{\circ}\text{C}$ から $300^{\circ}\text{C}$ まで昇温することにより行った。

【0058】気体中に含まれる生成物は、クロムバック製  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、検出器温度 $200^{\circ}\text{C}$ 及びカラム温度 $120^{\circ}\text{C}$ に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を $0.2\text{ ml}$ 注入することにより行った。

【0059】参考例1

内容積 $100\text{ ml}$ のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタン  $126\text{ mg}$ 、トリス (テトラヒドロフラン) クロムトリクロライド (III)  $143\text{ mg}$ 、テトラヒドロフラン $20\text{ ml}$ を加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタンクロムトリクロライド (III) (以下、錯体Aと称する。)を得た。

参考例2

磁気回転子を付した内容積 $200\text{ ml}$ のシュレンク管

に、ナフタレン12.8gとエチレングリコールジメチルエーテル100mlを窒素雰囲気下に採り、ついでナトリウム金属2.5gを添加し、室温で3時間攪拌した。生成したナトリウムナフタレンを0.5mol/lの1-メントールのエチレングリコールジメチルエーテル溶液により滴定し、1.0mol/lであることがわかった。

#### 【0060】実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを3.6mgと乾燥したトルエン80ml及びナトリウムナフタレンの1mol/lエチレングリコールジメチルエーテル溶液0.012mlを入れ、混合攪拌した。

【0061】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1100rpmに調整後、エチレン圧により0.240mol/lのトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液4.0mlを導入して、エチレンの三量化反応を開始し

た。反応容器内の絶対圧力を5kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0062】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液中にはポリエチレン等の固体分は認められなかった。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

#### 【0063】実施例2

トリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液を2.4ml加えた以外は、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

#### 【0064】

【表1】

	実施例1	実施例2
触媒		
遷移金属錯体 μmol	錯体A 4.0	錯体A 4.0
アルキル金属化合物 μmol	i-Bu <sub>3</sub> Al 960	i-Bu <sub>3</sub> Al 590
ラジカルアニオン μmol	ナトリウムナフタレン 12	ナトリウムナフタレン 12
溶媒	トルエン	トルエン
反応条件		
反応温度 ℃	80	80
反応圧力 kg/cm <sup>2</sup>	5	5
反応時間 分	30	30
結果		
触媒活性 g-1-A <sub>1</sub> (t)/g-Cr·hr	5,490	4,750
液体中の 生成物分布		
wt %		
C4	2.4	1.8
C6	96.1	97.0
C8	0.2	0.0
C10	0.9	0.8
C12+	0.4	0.4
C6純度 wt %	99.1	99.2

(注) C4：ブテン、C6：ヘキセン、C8：オクテン、C10：デセン、

C12：ドデセン以上的高级オレフィン、

C6純度：(1-ヘキセン/ヘキセン異性体の合計)×100

#### 【0065】

【発明の効果】本発明によれば、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物およびラジカルアニオンからなるエチレンの三量

化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08F 4/605  
10/02

識別記号

FI  
C08F 4/605  
10/02

サーチコード(参考)

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA21A BA21B BA27A  
BA27B BC29A BC29B BC30A  
BC31A BC32A BC33A BC34A  
BC35A BC36A BC37A BC38A  
BC39A BC40A BC41A BC42A  
BC43A BC44A BC45A BC46A  
BC47A BC48A BC49A BC50A  
BC51A BC52A BC53A BC54A  
BC55A BC56A BC57A BC58A  
BC58B BC59A BC60A BC61A  
BC62A BC63A BC64A BC65A  
BC66A BC67A BC68A BC69A  
BC70A BC71A BC72A BC73A  
BC74A BC75A BD11A BD11B  
BD12A BD12B BD13A BD14A  
BD15A BD16A BE05A BE14A  
BE22A CB47  
4H006 AC21 BA02 BA03 BA06 BA14  
BA44 BA46  
4H039 CA19 CF10  
4H050 AB40 WB11 WB17 WB21  
4J028 AA01A AB00A AB01A AC00A  
AC13A AC32A AC33A AC41A  
AC42A AC45A AC46A AC47A  
AC48A BA00A BA01B BB00B  
BB01B BC01B BC04B BC09B  
BC12B BC15B BC16B BC17B  
BC19B BC24B BC27B CB04C  
EB02 EB09 FA06 FA07